

Report

Differenzierte Kohlenwasserstoffanalytik der Verdunstungsemissionen eines PKW im Rahmen eines Projektes des Umweltbundesamtes.

*Unterauftrag des RWTÜV Essen an das
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre – ICG II des Forschungszentrums Jülich*

Dr. Bernhard Mittermaier, b.mittermaier@fz-juelich.de

1. Gegenstand der Untersuchung

Im Rahmen eines Forschungsprojektes vergleicht der RWTÜV Essen im Auftrag des Umweltbundesamtes zwei verschiedene Verfahren zur Messung der Verdunstungsemissionen eines PKW. Während bei einem Prüfverfahren (91/441/EWG) der Tankinhalt im Lauf einer Stunde von 289 K auf 303 K linear erwärmt wird, wird beim derzeit gültigen Verfahren (98/69/EG) die gesamte Umgebungstemperatur im Lauf von 24 Stunden zunächst von 293 K auf 308 K erhöht und dann wieder auf 293 K abgesenkt (Simulation eines Tagesganges).

Im Rahmen des letztgenannten Prüfverfahrens wurden seitens des Forschungszentrums Jülich am Ende des 24-Stunden-Zeitraums Luftproben aus der Messkammer entnommen, die gaschromatographisch auf den Gehalt an Kohlenwasserstoffen untersucht werden sollten.

2. Probenahme, Probenvorbereitung und Analyse

- Befüllung evakuierter Silcosteel®-Behälter über eine Edelstahlleitung von 30 mbar Anfangsdruck auf 200 mbar bzw. 950 mbar
- Verdünnung der Probe im Labor mit synthetischer Luft auf 3 bar zur Erzeugung von Überdruck für die Analyse
- Gaschromatographische Analyse mit Flammenionisationsdetektion (HP6890, Fa. Agilent, qualitative und quantitative Analyse) und massenspektrometrischer Detektion (Saturn2000, Fa. Varian, qualitative Analyse). Trennbedingungen: Trennsäule DB1 (100% Methylpolysiloxan, 120 m Länge, 0,32 mm Innendurchmesser, 3 µm Filmdicke); Temperaturprogramm: -60°C/8min@4°C/min → 180°C/0min@20°C/min → 200°C/12min.
- Quantifizierung mit dem Konzept der „Effective Carbon Number“ (ECN) mittels zuvor bestimmter Kalibrierfaktoren.

3. Ergebnisse

Tabelle 2 (Anhang) enthält die in der Probe identifizierten Substanzen mit der zugehörigen Retentionszeit (RT) und dem Gehalt in ppb, ppbC und µg/m³. Die grün unterlegten Verbindungen wurden am Massenspektrometer nachgewiesen (z.T. nur hinsichtlich der Zugehörigkeit zu einer Isomerengruppe), sie sind jedoch nicht durch Vergleich mit der jeweiligen Reinsubstanz endgültig identifiziert. Bei den gelb unterlegten Substanzen ist die Identifizierung nicht gelungen; die Konzentrationsangaben beruhen diesfalls auf einer Schätzung von ECN und Molmasse. Insgesamt machen die 5 unbekannten Substanzen weniger als 0,5% der Gesamtmenge aus.

Substanz	ppbC	µg/m³
Alkane C ₂ -C ₅	16.671	9.653
Alkane C ₆ -C ₁₂	6.847	3.960
Alkene	1.490	851
Aromaten	10.057	5.435
Sonstige	797	1.134
gesamt	35.862	21.034

Tabelle 1: Konzentration verschiedener Substanzklassen in der Luftprobe

In Tabelle 1 sind die Einzelkomponenten in verschiedene Substanzklassen zusammengefasst. Insgesamt enthielt die Probe 36 ppmC (21 mg/m³) Kohlenwasserstoffe, davon als größte Gruppe die leichteren Alkane (C₂-C₅) mit 17 ppmC (10 mg/m³), gefolgt von den Aromaten mit 10 ppmC (5 mg/m³). Die Einzelsubstanzen mit den größten Anteilen sind 2-Methylbutan mit 9 ppmC (5 mg/m³) und Toluol mit 5 ppmC (3 mg/m³). Bemerkenswert ist der Nachweis nicht unbedeutender Mengen (312 ppbC bzw. 787 µg/m³) 1,1,1,2-Tetrafluorethan (Norfluran, R134A), das als Kühlmittel in Klimaanlage verwendet wird.

Ein Vergleich mit früheren Messungen von Ottokraftstoffen (Abbildung 1) zeigt die Unterschiede in der Zusammensetzung des Kraftstoffs und seiner Dampfphase (Headspace), wie sie in der vorliegenden Untersuchung analysiert wurde. Während der reine Kraftstoff (Sprit01 – Sprit07) im Mittel zur Hälfte aus Aromaten besteht, gefolgt von 28% schweren Alkanen und 19% leichten Alkanen, besteht die Dampfphase fast zur Hälfte aus leichten Alkanen, gefolgt von 29% Aromaten und 20% schweren Alkanen. Die Alkene spielen in beiden Fällen mit 4% Anteil nur eine untergeordnete Rolle.

Kraftstoffzusammensetzung vs. Verdampfung

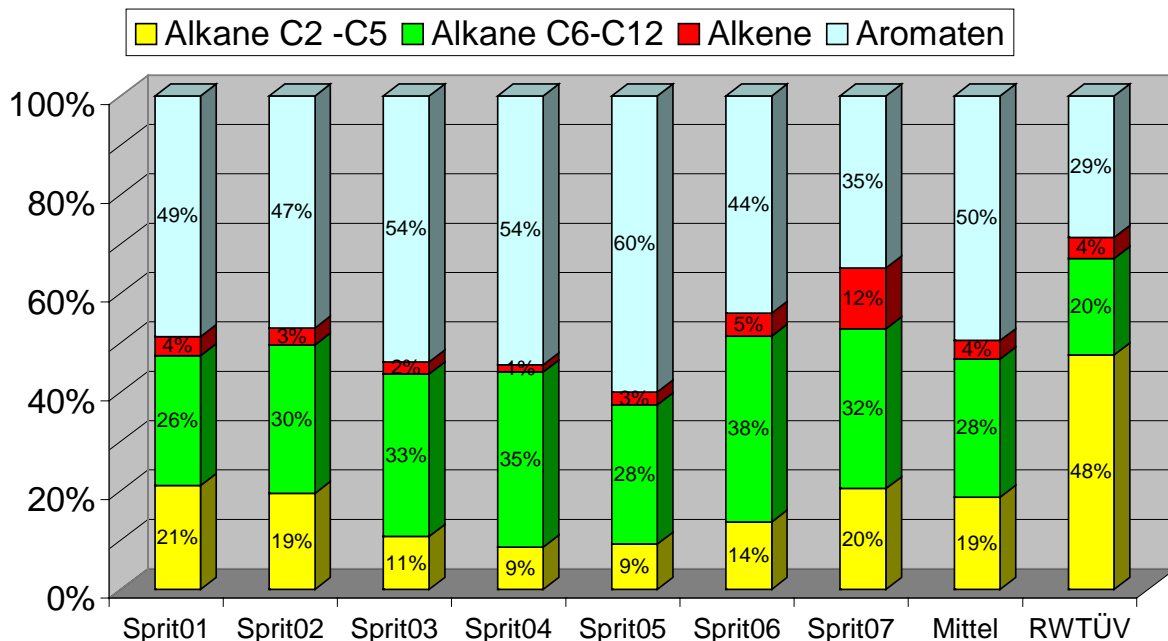


Abbildung 1: Zusammensetzung verschiedener Ottokraftstoffe im Vergleich mit der beim RWTÜV gezogenen Headspace-Probe (in % ppbC).

Eine routinemäßige Durchführung derartiger Untersuchungen beinhaltet unseres Erachtens zwei Vorteile:

1. Die Verknüpfung der Einzelkonzentrationen mit dem jeweiligen Ozonbildungspotential ermöglicht eine abgesicherte lufthygienische Bewertung der Verdampfungsemissionen. Dies ist durch die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes nicht möglich.
2. Durch geeignete statistische Verfahren (Hauptkomponentenanalyse, CMB-Analyse) ist es möglich, die Herkunft einzelner Komponenten aus anderen Quellen als dem Kraftstoff zu belegen. Dies ermöglicht die Aufdeckung anderer Emissionsquellen als dem Tank (z.B. Klimaanlage, vgl. oben).

Nr.	Substanz	RT	ppb	ppbC	μmol/m³
1	Ethen	8,66	5	10	0,2
2	Ethin	9,53	2	4	0,1
3	Ethan	9,88	6	13	0,3
4	1,1,1,2-Tetrafluorethan (R 134 A)	14,69	160	321	6,6
5	Propen	17,64	4	12	0,2
6	Propan	18,19	39	116	1,6
7	2-Methylpropan	24,94	192	768	7,9
8	Methanol	26,52	14	14	0,6
9	1-Buten / i-Buten	27,07	15	59	0,6
10	n-Butan	27,77	647	2590	26,5
11	unbekannt	28,30	20	79	0,8
12	trans-2-Buten	28,76	21	83	0,8
13	Neopentan	28,98	5	25	0,2
14	cis-2-Buten	29,98	15	59	0,6
15	unbekannt	32,47	3	14	0,1
16	Ethanol	33,03	20	41	0,8
17	2-Methylbutan	34,09	1845	9223	75,4
18	Aceton	34,41	54	161	2,2
19	1-Penten	35,03	9	46	0,4
20	2-Methyl-1-buten	35,52	23	114	0,9
21	n-Pentan	35,87	201	1007	8,2
22	Isopren	36,17	3	14	0,1
23	trans-2-Penten	36,47	30	148	1,2
24	cis-2-Penten	36,99	12	62	0,5
25	2-Methyl-2-buten	37,41	46	229	1,9
27	C5H6	38,21	2	11	0,1
28	2,2-Dimethylbutan	38,43	8	49	0,3
29	Cyclopenten	39,65	26	130	1,1
30	Cyclopentan / 2,3-Dimethylbutan	40,43	533	2930	21,8
31	2-Methylpentan	40,98	118	706	4,8
32	Methylvinylketon	41,13	1	3	0,0
33	1-Hexen	41,47	1	3	0,0
34	3-Methylpentan	41,72	60	357	2,4
35	2-Methyl-1-Penten	42,05	5	33	0,2
36	n-Hexan	42,81	73	437	3,0
37	trans-2-Hexen	43,07	6	34	0,2
38	C6H12 (Methylpenten-Isomer)	43,26	6	38	0,3
39	C6H12 (Methylpenten-Isomer)	43,48	5	30	0,2
40	cis-2-Hexen	43,72	3	19	0,1
41	1,3-Hexadien (trans)	44,13	6	36	0,2
42	C7H16 (Heptan-Isomer)	44,41	2	11	0,1
43	2,4-Dimethylpentan	44,75	66	459	2,7
44	Methylcyclopenten	46,05	8	49	0,3
45	Benzol	46,41	62	373	2,5
46	Cyclohexan	46,83	378	2267	15,5
47	2-Methylhexan	47,08	32	222	1,3
48	2,3-Dimethylpentan	47,33	15	102	0,6
49	3-Methylhexan	47,61	36	254	1,5
50	Cyclohexen	47,84	1	6	0,0
51	1,3-Dimethylcyclopentan (cis)	48,20	10	72	0,4
52	1-Hepten	48,36	6	45	0,3
53	2,2,4-Trimethylpentan	48,55	82	656	3,4
54	Heptan	49,01	38	263	1,5
55	2,3-Dimethyl-2-penten	49,57	2	16	0,1
56	Octen	49,81	23	181	0,9
57	Methyl-isobutylketon	50,32	10	57	0,4
58	Methylcyclohexan	50,66	23	159	0,9

59	C8H18 (Octan-Isomer)	50,87	9	72	0,4
60	C8H18 (Octan-Isomer)	51,05	11	87	0,4
61	unbekannt	51,23	6	49	0,3
62	1,2,4-Trimethylcyclopentan	51,60	2	17	0,1
63	2,3,4-Trimethylpentan	52,13	25	196	1,0
64	Toluol	52,53	777	5442	31,8
65	2-Methylheptan	52,78	11	89	0,5
66	4-Methylheptan	52,95	6	45	0,2
67	3-Methylheptan	53,26	11	89	0,5
68	Dimethylcyclohexan-Isomer	53,88	8	64	0,3
69	1-Ethyl-3-methyl-cyclopentan	54,42	2	20	0,1
70	n-Octan	54,60	8	63	0,3
71	Dimethylcyclohexan-Isomer	54,97	1	8	0,0
72	Dimethylcyclohexan-Isomer	55,31	3	21	0,1
73	unbekannt	55,69	1	9	0,0
74	C9H20 (Nonan-Isomer)	55,93	1	11	0,0
75	unbekannt	56,21	1	8	0,0
76	Heptanon-Isomer	56,64	6	41	0,2
77	Ethylcyclohexan	56,88	2	18	0,1
78	Ethylbenzol	57,67	83	663	3,4
79	m/p-Xylol	58,12	241	1931	9,9
80	Styrol	59,11	1	9	0,0
81	o-Xylol	59,39	56	449	2,3
82	n-Nonan	59,71	1	11	0,0
83	i-Propylbenzol	60,91	3	25	0,1
84	n-Propylbenzol	62,34	7	63	0,3
85	m-Ethyltoluol	62,60	22	194	0,9
86	p-Ethyltoluol	62,79	11	103	0,5
87	1,3,5-Trimethylbenzol	63,00	10	93	0,4
88	o-Ethyltoluol	63,60	7	67	0,3
89	1,2,4-Trimethylbenzol / t-Butylbenzol	64,25	32	292	1,3
90	n-Decan	64,42	1	5	0,0
91	C12H26 (Dodecan-Isomer)	64,70	1	7	0,0
92	C12H26 (3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl?)	65,25	2	19	0,1
93	1,2,3-Trimethylbenzol	65,71	8	74	0,3
94	Indan	66,41	3	28	0,1
95	1,3-Diethylbenzol	66,61	1	14	0,1
96	Methyl-propyl-benzol-Isomer	66,78	3	27	0,1
97	1,4-Diethylbenzol / Butylbenzol	67,00	5	46	0,2
98	Methyl-propyl-benzol-Isomer	67,61	1	14	0,1
99	C4H6-C6H5	67,92	2	17	0,1
100	C4H6-C6H5	68,08	2	20	0,1
101	C4H6-C6H5	68,28	4	35	0,1
102	n-Undecan	68,77	0	4	0,0
103	C4H6-C6H5	69,17	1	7	0,0
104	C4H6-C6H5	69,50	2	21	0,1
105	C4H6-C6H5	69,73	3	28	0,1
106	C4H6-C6H5	70,48	1	6	0,0
107	C4H6-C6H5	70,98	1	14	0,1
108	n-Dodecan	72,61	1	6	0,0

Tabelle 2: Retentionszeiten und Konzentration der Einzelverbindungen.
Vorläufige Zuordnungen sind grün unterlegt, unbekannte Substanzen gelb.
Die Fehler der Konzentrationen sind kleiner 10%.